

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

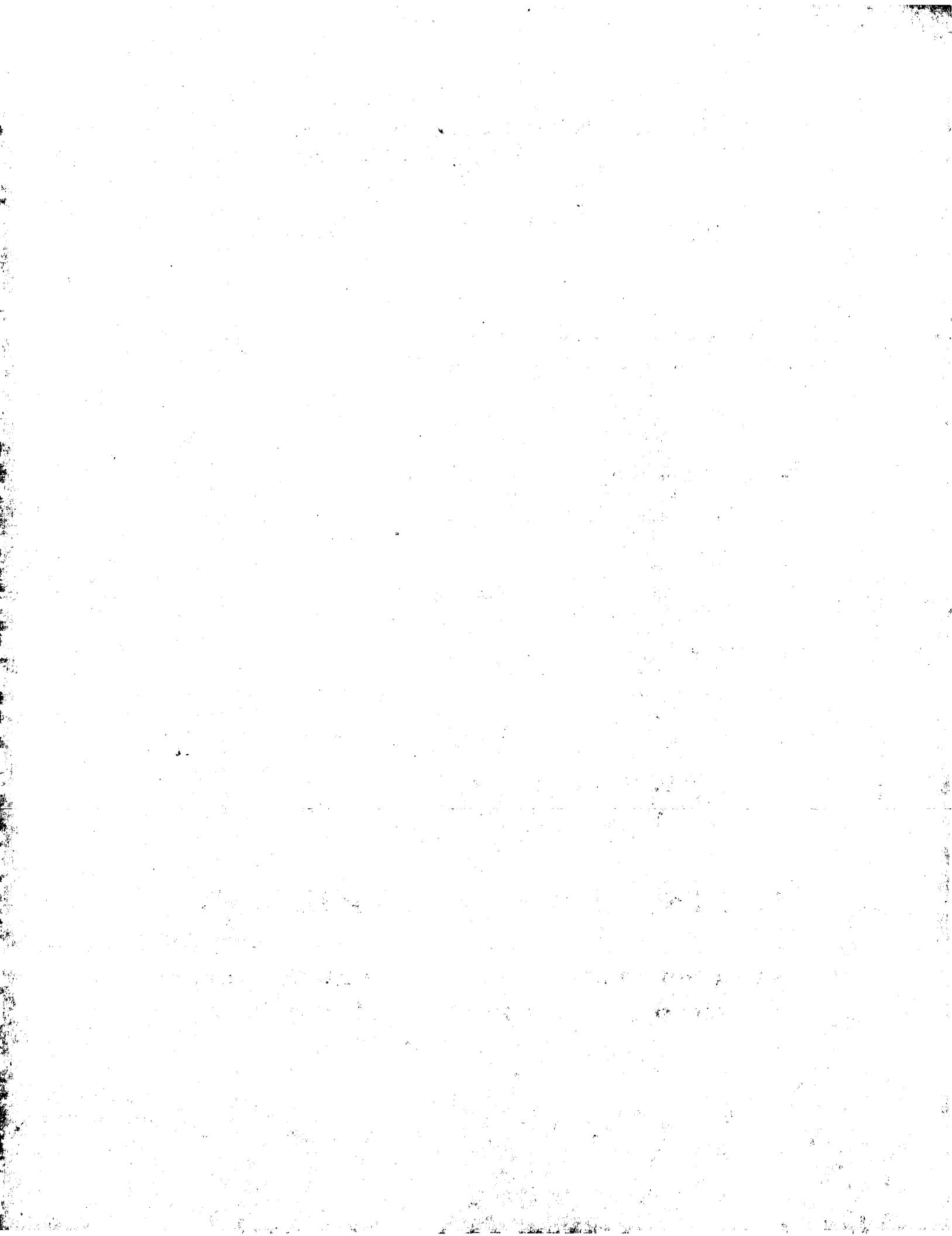
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 686 679 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **95420141.4**

(51) Int. Cl.⁶ : **C09D 183/04, D21H 27/00**

(22) Date de dépôt : **02.06.95**

(30) Priorité : **07.06.94 FR 9407160**

(43) Date de publication de la demande :
13.12.95 Bulletin 95/50

(84) Etats contractants désignés :
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU NL
PT SE**

(71) Demandeur : **RHONE-POULENC CHIMIE S.A.
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeur : **Lievre, André
Les Tilleuls 1,
57, Route Charly
F-69230 Saint-Genis-Laval (FR)**
Inventeur : **Mirou, Christian
75, Rue de Trion
F-69005 Lyon (FR)**

(74) Mandataire : **Fleurance, Raphael
Cabinet Beau de Loménie,
51, Avenue Jean Jaurès,
B.P. 7073
F-69301 Lyon Cédex 07 (FR)**

(54) Printable crosslinked (or crosslinkable) silicone release composition

(57) La présente invention concerne des compositions silicones réticulables ou réticulées, susceptibles d'être utilisées, notamment, pour former un revêtement ou film antiadhérent pour support fibreux ou non, par exemple en papier ou analogue, ou en polymère naturel ou synthétique (film).

L'un des objectifs essentiels de l'invention est de fournir une composition silicone réticulable ou réticulée, qui apporte une solution satisfaisante au dilemme antiadhérence/imprimabilité, traditionnellement rencontré dans les revêtements silicones antiadhérents.

Cet objectif et d'autres sont atteints par la composition de l'invention comprenant au moins un polyorganosiloxane et au moins un alcool polyvinyle répondant aux spécifications suivantes : indice d'ester (I.E) supérieur ou égal à 80, de préférence à 100 et plus préférentiellement encore compris entre 120 et 200, et viscosité dynamique type (η_{40}) inférieure à 12 mPa.s, et de préférence à 10 mPa.s, le ratio pondéral sur sec de la fraction polyorganosiloxane sur la fraction APV s'établissant entre 0,5 et 10, de préférence entre 1 et 5 et plus préférentiellement encore entre 1,5 et 3,5.

Application : Papiers antiadhérents et imprimables ou films polymères.

EP 0 686 679 A1

Le domaine de l'invention est celui des compositions silicones réticulables ou réticulées, susceptibles d'être utilisées, notamment, pour former un revêtement ou film antiadhérent pour support fibreux ou non, par exemple en papier ou analogue, ou en polymère naturel ou synthétique (film).

Les polyorganosiloxanes sont connus pour leur aptitude à rendre antiadhérentes des surfaces de supports divers, (e.g. papier, tissu, film polymère ou autres). Les traitements antiadhérents sont faciles à effectuer avec les silicones, car ces derniers peuvent se présenter sous forme de résine, solution ou émulsion liquide réticulable, qui sont facilement applicables et étaillables sur des supports, à cadence et à échelle industrielle. C'est ainsi que les compositions silicones sont, par exemple, utilisées comme agent de démolage, notamment dans la confection des pneus et dans l'injection de matières plastiques, ou bien encore pour le revêtement des moules métalliques utilisés en pâtisserie ou des filets dans les fours à pain ou enfin pour la réalisation de papier protecteur d'adhésifs (étiquette, papier décoratif), de papier intercalaire pour la manipulation des masses collantes (stratifié, caoutchouc cru), de papier antiadhérent pour la cuisson des pâtisseries. A titre illustratif, on peut indiquer que les demandes ou brevets US-A-4 347 346, EP-A-0 219 720, EP-A-0 454 130 et EP-A-0 523660 décrivent des polyorganosiloxanes, destinés à être utilisés dans l'application antiadhérence papier.

Les silicones réticulables connues et utilisées pour l'enduction en couche mince de supports e.g. papier, tirent en partie leur fonctionnalité antiadhérente de leur nature hydrofuge. Mais, ce défaut d'affinité pour l'eau a pour conséquence que les encres d'impression, qui, pour la plupart sont hydrophiles, ne peuvent ni accrocher ni mouiller sur des revêtements silicones antiadhérents.

Pour tenter de remédier à cette lacune, il a été proposé d'incorporer, dans les compositions silicones antiadhérentes, des additifs et des charges, qui seraient susceptibles de permettre de répondre, à la fois, à l'exigence d'antiadhérence et à l'exigence "d'imprimabilité". C'est ainsi que, par exemple, la demande de brevet JP-A-0 503 3296 divulgue des compositions de revêtement papier contenant des polyorganosiloxanes, des copolymères latex de styrène-butadiène et des pigments. Les qualités d'impression de tels revêtements silicones chargés de latex, restent encore peu satisfaisantes. En outre, l'addition d'une charge de latex amène une sensibilité thermique, qui est particulièrement pénalisante pour le revêtement. En effet, cela se traduit par une dégradation des propriétés antiadhérentes à des températures relativement basses : le support enduit devient thermocollant.

Dans cet état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de remédier aux inconvénients visés ci-dessus, en fournissant une composition silicone réticulable ou réticulée, qui apporte une solution satisfaisante au dilemme antiadhérence/imprimabilité, traditionnellement rencontré dans les revêtements silicones antiadhérents.

Un autre objectif de l'invention est de fournir une composition silicone réticulable ou réticulée apte à former un revêtement antiadhérent et imprimable qui ne soit pas thermosensible.

Un autre objectif de l'invention est de fournir une composition silicone réticulable ou réticulée apte à former un revêtement antiadhérent et imprimable qui soit également hydrofuge et qui ait non seulement une bonne tenue à l'eau, mais aussi une bonne tenue aux graisses.

Un autre objectif de l'invention est de fournir une composition silicone réticulable ou réticulée pour revêtement antiadhérent et imprimable, qui soit aisément applicable, par exemple par étalement, sur les supports à traiter, de façon à satisfaire aux contraintes industrielles de rentabilité et de production en masse.

Un autre objectif de l'invention est de fournir une composition silicone réticulable ou réticulée pour revêtement antiadhérent imprimable, qui soit d'un coût de revient raisonnable.

Un autre objectif de l'invention est de fournir des supports traités à l'aide des compositions visées ci-dessus.

Pour atteindre ces objectifs, parmi d'autres, la Demandante a eu le mérite de mettre en évidence, après de nombreuses études et essais, que la solution aux problèmes évoqués ci-avant, passe par l'incorporation dans la composition silicone réticulable ou réticulée considérée d'un additif du type polymère hydrosoluble choisi parmi une classe particulière d'alcools polyvinyliques.

Ainsi, la présente invention concerne donc, tout d'abord, une composition silicone réticulable, susceptible d'être utilisée comme revêtement antiadhérent et imprimable, pour support fibreux ou non, du type de celles comprenant au moins un polyorganosiloxane et au moins un alcool polyvinylique (APV₁) ayant un indice d'ester (I.E) supérieur ou égal à 80, de préférence à 100 et plus préférentiellement encore compris entre 120 et 200, caractérisée

- en ce que cet APV₁ présente une viscosité dynamique type (η_{d1}) inférieure à 12 mPa.s, et de préférence à 10 mPa.s,
- et en ce que le ratio pondéral sur sec de la fraction polyorganosiloxane sur la fraction APV s'établit entre 0,5 et 10, de préférence entre 1 et 5 et plus préférentiellement encore entre 1,5 et 3,5, avec la condition selon laquelle l'APV₁ est mélangé avec au moins un autre alcool polyvinylique dans le cas où la fraction polyorganosiloxane comporte au moins un polydiorganosiloxane portant à chaque extré-

mité de la chaîne au moins deux groupes condensables ou hydrolysables, ou un seul groupe hydroxyle, les molécules dudit (ou desdits) polydiorganosiloxane(s) étant aptes à réagir entre elles et/ou avec celles d'au moins un agent réticulant de type organosilane, comportant au moins trois groupes condensables ou hydrolysables quand le polydiorganosiloxane est à extrémités hydroxyles et/ou de type polyhydrogénosiloxane, en présence d'un système catalytique comprenant une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur composé d'au moins un métal appartenant au groupe de l'étain, et selon un mécanisme de polycondensation.

Les alcools polyvinyliques (APV) sont des composés obtenus indirectement à partir de leur esters, par hydrolyse en milieu aqueux ou par alcoolysé en milieu anhydre. En pratique, les esters utilisés comme matière première sont couramment les acétates de polyvinyliques. Généralement, la lyse des esters conduisant aux APV n'est pas complète. Il reste dans la molécule des radicaux acyles dont la proportion influe sur les propriétés de l'APV, notamment sur sa solubilité. Un mode de définition des APV repose donc sur l'indication de l'indice d'ester (I.E) qui est inversement proportionnel au taux d'hydrolyse. La mesure de l'I.E. s'effectue de manière connue en soi, par neutralisation de l'acidité éventuelle de l'alcool polyvinyle, saponification des groupes acyles et titrage de l'excès d'acide saponification.

Les alcools polyvinyliques selon l'invention sont également caractérisés par leur degré de condensation que l'on peut évaluer par la détermination de la viscosité dynamique d'une solution type (désignée par η_{dt} , dans le présent exposé), sachant que cette variable est d'autant plus élevée que le degré de condensation est plus grand.

La viscosité η_{dt} correspond au coefficient de viscosité dynamique d'une solution aqueuse d'APV à 4 % poids, mesuré à une température de $20 \pm 5^\circ\text{C}$ à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald.

Les compositions selon l'invention permettent d'obtenir, après enduction, des surfaces antiadhérentes imprimables et hydrofuges. De plus, les revêtements réticulés ainsi réalisés sont relativement insensibles à la température. Ils bénéficient, en outre, d'une bonne imprimabilité et d'une antiadhérence satisfaisante. Enfin, l'alcool polyvinyle mis en œuvre ne grève pas la composition silicone sur le plan économique.

Sans que cela ne soit limitatif, on peut donner des exemples d'alcools polyvinyliques procurant des résultats satisfaisants au regard des objectifs visés par l'invention: ces APV sont ceux dont l' η_{dt} est compris entre 5 et 10 mPa.s et dont l'I.E. est compris entre 130 et 150.

Les acétates de polyvinyle sont des APV classiques, utilisables pour l'invention.

Suivant une variante avantageuse de l'invention, la composition contient un mélange de différents alcools polyvinyliques, de préférence un mélange d'alcools polyvinyliques tels que définis ci-dessus (APV₁) et d'alcools polyvinyliques (APV₂) dont l'I.E. est supérieur ou égal à 10 de préférence compris entre 10 et 150, et plus préférentiellement encore entre 15 et 50 et dont l' η_{dt} est inférieur ou égal à 50 mPa.s, de préférence, à 30 mPa.s et plus préférentiellement encore à 10 mPa.s. Avantageusement, les proportions en APV₁ et APV₂ dans le mélange sont les suivantes :

APV₁ de 40 à 100 parties en poids, de préférence de 50 à 100 parties en poids ;

APV₂ de 0 à 60 parties en poids de préférence de 0 à 50 parties en poids.

Une telle variante permet d'obtenir un bon compromis entre la tenue aux graisses et la tenue à l'eau, sans sacrifier à l'antiadhérence et à l'imprimabilité.

Comme cela ressort de ce qui précède, la composition silicone selon l'invention comprend, entre autres, une fraction polyorganosiloxane et une fraction alcool polyvinyle.

Dans le cadre de l'invention, il est apparu préférable que le ratio pondéral sur sec

Fraction polyorganosiloxane

Fraction APV

s'établisse entre 0,5 et 10, de préférence entre 1 et 5 et plus préférentiellement encore entre 1,5 et 3,5.

S'agissant de la fraction polyorganosiloxane, elle peut être constituée par un polymère ou un mélange de polymères silicones réticulables, de toutes natures appropriées et connues en elles-mêmes, notamment pour les applications en antiadhérence et/ou hydrofugation.

Cette fraction polyorganosiloxane peut ainsi être constituée, par exemple, par au moins l'une des fractions a, b et c décrites ci-après.

La fraction polyorganosiloxane * a * comprend au moins un polydiorganosiloxane portant à chaque extrémité de la chaîne au moins deux groupes condensables ou hydrolysables, ou un seul groupe hydroxyle, les molécules dudit (ou desdits) polydiorganosiloxane(s) étant aptes à réagir entre elles et/ou avec celles d'au moins un agent réticulant de type organosilane, comportant au moins trois groupes condensables ou hydrolysables quand le polydiorganosiloxane est à extrémités hydroxyles et/ou de type polyhydrogénosiloxane, en présence d'un système catalytique comprenant une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur composé d'au moins un métal appartenant au groupe de l'étain, et selon un mécanisme de polycondensation.

Plus précisément, ces polyorganosiloxanes du type polycondensation peuvent être obtenus à partir e.g., de diorganopolysiloxanes α - ω dihydroxylées et de diorganopolysiloxanes hydrogénés.

La fraction polyorganosiloxane * b * est constituée notamment par au moins un polyorganosiloxane réticulé par voie cationique, grâce à des substituants fonctionnels, de préférence de type époxy et/ou vinyloxy.

5 De tels silicones sont du type de ceux définis dans les demandes de brevet français au nom de la Demanderesse N° 92 03 441 et 93 02749, qui sont incluses par référence dans le présent exposé, pour la description des polyorganosiloxanes réticulables par voie cationique.

10 Un autre exemple de fraction polyorganosiloxane qui correspond à une mise en oeuvre avantageuse de l'invention est donné par la fraction * c * constituée notamment par :

- au moins un polyorganosiloxane (I) présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles en C_2-C_6 liés au silicium,
- au moins un polyorganosiloxane (II) présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium,
- et par un système catalytique comprenant une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur (III) composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,
- ces polyorganosiloxanes étant réticulables par polyaddition.

15 Le polyorganosiloxane (I) est pondéralement l'un des constituants essentiels de la composition selon l'invention. Avantageusement, II s'agit d'un produit présentant des motifs de formule :

$$T_a Z_b SiO_4 - \frac{(a+b)}{2} \quad (I.1)$$

20 dans laquelle :

- T est un groupe alcényle, de préférence vinyle ou alkyle,
- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle et totoyle et phényle,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :

$$Z_c SiO_4 - \frac{c}{2} \quad (I.2)$$

30 dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3, par exemple entre 1 et 3.

Il est avantageux que ce polydiorganosiloxane ait une viscosité au moins égale à 10 mPa.s, de préférence à 1000 mPa.s et plus préférentiellement encore comprise entre 5.000 et 200.000 mPa.s. A titre d'exemple de composé (I), on peut citer le polydiméthylsiloxane.

35 Le polyorganosiloxane (I) peut être uniquement formé de motifs de formule (I.1) ou peut contenir, en outre, des motifs de formule (I.2). De même, il peut présenter une structure linéaire ramifiée cyclique ou en réseau. Son degré de polymérisation est, de préférence, compris entre 2 et 5 000.

Z est généralement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, 60 % molaire au moins des radicaux Z étant des radicaux méthyle.

40 Des exemples de motifs siloxyde de formule (I.1) sont le motif vinyldiméthylsiloxane, le motif vinylphénylméthylsiloxane et le motif vinylsiloxane.

Des exemples de motifs siloxyde de formule (I.2) sont les motifs $SiO_4/2$, diméthylsiloxane, méthylphénylsiloxane, diphenylsiloxane, méthylsiloxane et phénylsiloxane.

45 Des exemples de polyorganosiloxanes (I) sont les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les copolymères méthylvinyldiméthylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle, les copolymères méthylvinyl-diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

Le polyorganosiloxane (II) est de préférence du type de ceux comportant des motifs siloxyde de formule :

$$H_d L_e SiO_4 - \frac{(d+e)}{2} \quad (II.1)$$

50 dans laquelle :

- L est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus et, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle et totoyle et phényle,
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2, d + e a une valeur comprise entre 1 et 3,
- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :

$$L_g SiO_4 - \frac{g}{2} \quad (II.2)$$

55 dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

La viscosité dynamique η_d de ce polyorganosiloxane (II) ≥ à 5 de préférence à 10 et, plus préférentiellement encore, est comprise entre 20 et 1000 mPa.s.

A titre d'exemples de polyorganosiloxane (II), on peut citer le poly(diméthylsiloxane) (méthylhydrogénosilox) α, ω diméthylhydrogénosiloxane.

5 Le polyorganosiloxane (II) peut être uniquement formé de motifs de formule (II.1) ou comporte en plus des motifs de formule (II.2).

Le polyorganosiloxane (II) peut présenter une structure linéaire ramifiée cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est supérieur ou égal à 2. Plus généralement, il est inférieur à 5 000.

10 Le groupe L a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

Des exemples de motifs de formule (II.1) sont :



Les exemples de motifs de formule (II.2) sont les mêmes que ceux donnés plus haut pour les motifs de formule (I.2).

15 Des exemples de polyorganosiloxane (II) sont :

- les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les copolymères à motifs diméthyl-hydrogénométhylpolysiloxanes (diméthyl) à extrémités triméthylsilyle,
- les copolymères à motifs diméthyl-hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- 20 - les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques.

Le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène lié au silicium dans le polyorganosiloxane (I) sur le nombre de groupes à insaturation alcényle de le polyorganosiloxane (II) est compris entre 0,4 et 10, de préférence entre 0,6 et 5.

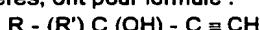
25 Les bases de compositions silicones polyaddition peuvent ne comporter que des polyorganosiloxane (I) et (II) linéaires comme, par exemple, celles décrites dans les brevets : US-A-3 220 972, US-A-3 697 473 et US-A4 340 709 ou comporter à la fois des polyorganosiloxanes (I) et (II) ramifiés ou en réseau, comme par exemple celles décrites dans les brevets : US-A-3 284 406 et US-A-3 434 366.

30 Les catalyseurs (III) sont également bien connus. On utilise, de préférence, les composés du platine et du rhodium. On peut, en particulier, utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, les complexes du platine et d'organosiloxanes vinylés décrits dans les brevets US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730. Le catalyseur généralement préféré est le platine. Dans ce cas, la quantité pondérale de catalyseur (III), calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 2 et 400 ppm, de préférence entre 5 et 200 ppm basés sur le poids total des polyorganosiloxanes (I) et (II).

35 Avantageusement, le système catalytique de cette composition élastomère silicone de type polyaddition, comprend au moins un ralentisseur de la réaction d'addition (inhibiteur de réticulation), choisi parmi les composés suivants :

- 40 - polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques et substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltérasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,
- les amides insaturés,
- 45 - les maléates alkylés
- et les alcools acétyléniques.

50 Ces alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874), qui font partie des bloqueurs thermiques de réaction d'hydrosilylation préférés, ont pour formule :



55 formule dans laquelle,

R est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle;

R' est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle;

les radicaux R, R' et l'atome de carbone situé en α de la triple liaison pouvant éventuellement former un cycle; le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R et R' étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

55 Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un point d'ébullition supérieur à 250°

C. On peut citer à titre d'exemples :

- . l'éthynyl-1-cyclohexanol 1;
- . le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;

- . le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3
- . le diphényl-1,1 propyne-2 ol-1;
- . l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3;
- . le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

5 Ces alcools α -acétyléniques sont des produits du commerce.

Un tel ralentisseur est présent à raison de 3 000 ppm au maximum, de préférence à raison de 100 à 2000 ppm par rapport au poids total des organopolysiloxanes (I) et (II).

Avantageusement, la composition selon l'invention se présente sous forme de dispersion aqueuse réticulable comprenant:

- 10 - la fraction polyorganosiloxane constituée par une émulsion du type huile dans eau éventuellement stabilisée par au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs ioniques ou non et leurs mélanges,
- la fraction polymère hydrosoluble,
- un système catalytique de réticulation,
- éventuellement une charge minérale,
- et éventuellement au moins un agent anti-mousse.

15 La charge minérale facultative est de préférence minérale. Elle peut être constituée par des produits choisis parmi les matières siliceuses ou non.

S'agissant des matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante.

20 Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leur mélange.

Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1 μm et une surface spécifique BET supérieure à 50 m^2/g , de préférence comprise entre 150 et 350 m^2/g .

Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées.

25 En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre 0,001 et 300 μm et une surface BET inférieure à 100 m^2/g .

30 Sur le plan pondéral, on préfère mettre en œuvre une quantité de charge comprise entre 20 et 50, de préférence entre 25 et 35 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition.

35 L'agent anti-mousse éventuellement ajouté à la composition est sélectionné, e.g., parmi les anti-mousses à base de silicones, tels que le RHODORSEAL® 70414 commercialisé par la demanderesse.

Avantageusement, on prévoit un coadditif de type latex qui est introduit dans la fraction polymère hydrosoluble pour agir en association avec ce dernier. Comme exemple de latex susceptible de convenir, on peut citer les copolymères styrène-butadiène.

40 Suivant une disposition intéressante de l'invention la proportion d'eau de la susdite dispersion aqueuse est supérieure ou égale à 50 % en poids, de préférence à 70 % en poids et plus préférentiellement encore à 90 % en poids.

45 De manière connue en soi, la composition élastomère silicone peut être également additionnée de divers additifs classiques comme par exemple les colorants.

50 Selon un autre de ces aspects et dans le cas où les polyorganosiloxanes mis en œuvre sont du type polyaddition, la présente invention est relative à un système précurseur, au moins bicomposant, de la composition silicone élastomère décrite supra. Dans ce système, les parties réactives réticulables de la composition silicone ne sont pas en présence. Avantageusement, un tel système précurseur se présente en deux parties A et B distinctes, destinées à être mélangées pour former la composition, l'une de ces parties A ou B comprenant le système catalytique (III) et une seule espèce (I) ou (II) de polyorganosiloxane.

Ainsi, ce bicomposant est constitué

- 55 - soit d'une partie A comprenant la fraction polyorganosiloxane en mélange avec la fraction polymère hydrosoluble et d'une partie B comprenant le système catalytique éventuellement complété par une partie de la fraction polyorganosiloxane non réactive à elle seule en présence du système catalytique
- soit d'une partie A comprenant la fraction polyorganosiloxane en tout ou partie et d'une partie B formée par la fraction polymère hydrosoluble et le système catalytique et éventuellement complétée par une partie de la fraction polyorganosiloxane non réactive à elle seule en présence du système catalytique.

Pour obtenir la dispersion silicone aqueuse réticulable de l'invention, on prépare tout d'abord une émulsion aqueuse à partir de la fraction polyorganosiloxane et d'eau. On mélange ensuite cette émulsion avec la fraction polymère hydrosoluble et, juste avant d'appliquer la dispersion sur la surface du support à revêtir, avec le sys-

tème catalytique, de manière à enclencher le processus de réticulation qui se poursuit pendant et après l'enduction.

Les faisceaux d'électrons et les rayonnements électromagnétiques (UV) ou thermiques (IR) constituent des moyens, parmi d'autres, susceptibles d'être mis en oeuvre pour initier et/ou favoriser la réticulation.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de la composition élastomère ou de son système précurseur décrit ci-dessus, pour le revêtement ou l'enduction de support fibreux ou non, de préférence fibreux et plus préférentiellement encore de supports en papier ou analogue, ce revêtement étant présent à raison d'au plus 1,00 g de polyorganosiloxane par m² de support, de préférence d'au plus 0,9 g/m², et plus préférentiellement encore d'au plus 0,50 g/m².

Selon d'autres alternatives, ce support peut être constitué de polymères synthétiques ou naturels tels que les polyéthylènes, les polypropylènes ou les polyesters.

Le support peut se présenter sous forme de film (couche) mince, de tissu ou d'autres articles souple, ainsi que sous forme d'objets plus compacts et massifs (e.g. moules....)

Suivant une application privilégiée de la composition de l'invention, le support fibreux ou non comprend sur au moins une de ses faces un revêtement anti-adhérent et imprimable constitué par la composition silicone sous forme réticulée, telle que décrite supra.

Plus précisément, ce support peut comporter le revêtement antiadhérent et imprimable sur l'une de ses faces et un revêtement adhésif sur la face opposée. Dans cette réalisation, on envisage, notamment, des articles tels que des étiquettes, des feuilles, des rubans ou similaires autoadhésifs qui ont pour propriétés d'être imprimables, hydrofuges et collables les uns sur les autres, de manière réversible. Cette dernière caractéristique est particulièrement intéressante pour les étiquettes autocollantes, car elle permet la suppression des supports antiadhésifs classiques.

Il va de soi que l'invention n'est pas limitée aux supports à faces opposées adhésive/antiadhérente mais englobe également les supports revêtus uniquement d'une couche d'antiadhésif imprimable, qui peuvent être imprimés et utilisés tels quels, par exemple, comme moyens de protection.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'alcools polyvinylques comme agent d'amélioration de l'imprimabilité, d'une composition silicone réticulable ou réticulée destinée à être utilisée pour former un revêtement antiadhérent et imprimable, pour supports fibreux ou non, de préférence en papier ou en polymère synthétique.

Les exemples, qui suivent, de préparation de la composition silicone considérée et de son application comme revêtement antiadhérent, imprimable et hydrofuge de supports papier permettront de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir ses avantages et ses variantes de réalisation. Les performances de la composition de l'invention seront mises en exergue par des tests comparatifs.

EXEMPLES:

EXEMPLE 1: PRÉPARATION DE DISPERSIONS SILICONES AQUEUSES D'ENDUCTION SELON L'INVENTION

Dans un réacteur équipé d'un agitateur à hélice, on charge :

A/ 100 parties en poids :

- d'une émulsion aqueuse (extrait sec = 40 % poids) préparée de manière connue en soi, à partir d'une huile polydiméthylsiloxane (I) contenant 1 % en poids de motifs vinyls, et d'une huile polyhydrogénométhylsiloxane (II) contenant 30 % en poids de motifs SiH (ratio molaire SiH/SiVi ≥ 1),
- de 2 g d'un alcool polyvinylque émulsifiant d'indice d'ester et de viscosité donnés η_{dt} ,
- et d'eau.

B/ 12 parties en poids d'un catalyseur au platine type Karstedt (le taux de Pt métal par rapport aux huiles silicones est de l'ordre de 100 ppm).

On mélange A et B par agitation pendant 5 minutes et on rajoute progressivement 190 parties en poids d'une solution aqueuse à 10 % en poids d'alcool polyvinylque.

On rajoute ensuite 1929 parties d'eau de manière à obtenir un extrait sec d'environ 3% en poids.

Plusieurs échantillons de composition silicone d'enduction ont été ainsi obtenues: témoin négatif (T) sans polymère hydrosoluble et échantillons 1 à 8 différent les uns des autres, selon la nature de l'APV et la densité de dépôt.

Trois types d'APV ont été mis en oeuvre :

- $APV_0\eta_{dt} = 30 / I.E. = 5$
- $APV_1\eta_{dt} = 5 / I.E. = 140$
- $APV_2\eta_{dt} = 8 / I.E. = 20$ Ces APV sont des produits de marque RHODOVIOL® commercialisés par la

demanderesse.

EXEMPLE 2 : APPLICATION DES DISPERSIONS DE L'EXEMPLE 1 SUR DES SUPPORTS PAPIER

5 L'enduction a été réalisée, à froid, à l'aide d'une machine pilote ROMOTEC, équipée d'une tête d'enduction de type "barre de Meyer".

Après enduction, la réticulation est effectuée par passage dans un four de 3 x 2 m de longueur, réglé à 150° C.

10 La vitesse machine étant de 50 m /mn, le revêtement silicone réticule durant 7,2 s dans le four. La température de surface du papier est d'environ 110°C.

Les papiers traités sont testés après un vieillissement de 9 jours dans une salle conditionnée à 23° C et 50 % d'HR.

Le papier kraft blanchi mis en oeuvre a une largeur de 400 mm et un grammage de 50 g/m².

15 **EXEMPLE 3 : TESTS DES PAPIERS DE L'EXEMPLE 2**

3.1. Méthodes analytiques

20 →Le dépôt de surface total en silicone est mesuré par fluorescence X et est exprimée en g de polyorganosiloxane sec déposé par m² de papier.

→On évalue l'antiadhérence des revêtements silicones par mesure des forces de décollement d'un ruban adhésif de marque TESA® 4651, à l'aide d'un dynamomètre de type INSTRON, selon la méthode Finat N° 3.

25 Les forces sont exprimées en gf/cm. Dans ce test l'antiadhérence est acceptable si elle est \leq 500 gf, ce qui correspond à : + et bonne si elle est \leq 200 gf, ce qui correspond à : ++.

→L'imprimabilité a été évaluée à l'aide d'une imprimante de type "jet d'encre" de marque DESKJET PLUS ® 500 HEWLETT PACKARD. L'imprimabilité est appréciée selon une gamme de trois étalons correspondant aux figures 1 à 3 annexées :

30 Fig. 1 = médiocre, annoté -

Fig. 2 = moyen, annoté +

Fig. 3 = excellent, annoté ++

3.2. Conditions des tests et résultats

35 Cf. tableau ci-après.

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Echantillons	T	1	2	3	4	5	6	7	8
FORMULATION (en parties en poids)									
Emulsion de polyorganosiloxanes (I) et (III)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Système catalytique (III)	12	12	12	12	12	12	12	12	12
· eau	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
· APV ₀ 30/5	19	19	19	19					
· APV ₁ 5/140	0	0	0	0	19	19	19	19	19
· APV ₂ 8/20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Taux de dépôt en g de fraction polyorganosiloxane / m ² de papier									
	0,30	0,55	0,42	0,20	0,84	0,54	0,28	0,51	0,23
ANTIADHERENCE g/cm	++	++	++	++	++	++	++	+	+
IMPRIMABILITE	-	-	-	-	+	++	+	+	++

Revendications

1 - Composition silicone réticulable ou réticulée, susceptible d'être utilisée pour former un revêtement antiadhérent et imprimable pour supports fibreux ou non, du type de celles comprenant au moins un polyorganosiloxane et au moins un alcool polyvinyle (APV₁) ayant un indice d'ester (I.E) supérieur ou égal à 80, de préférence à 100 et plus préférentiellement encore compris entre 120 et 200,
 5 caractérisée

- en ce que cet APV₁ présente une viscosité dynamique type (η_{dt}) inférieure à 12 mPa.s, et de préférence à 10 mPa.s,
- 10 - et en ce que le ratio pondéral sur sec de la fraction polyorganosiloxane sur la fraction APV s'établit entre 0,5 et 10, de préférence entre 1 et 5 et plus préférentiellement encore entre 1,5 et 3,5, avec la condition selon laquelle l'APV₁ est mélangé avec au moins un autre alcool polyvinyle dans le cas où la fraction polyorganosiloxane comporte au moins un polydiorganosiloxane portant à chaque extrémité de la chaîne au moins deux groupes condensables ou hydrolysables, ou un seul groupe hydroxyle, les molécules dudit (ou desdits) polydiorganosiloxane(s) étant aptes à réagir entre elles et/ou avec celles d'au moins un agent réticulant de type organosilane, comportant au moins trois groupes condensables ou hydrolysables quand le polydiorganosiloxane est à extrémités hydroxyles et/ou de type polyhydrogénosiloxane, en présence d'un système catalytique comprenant une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur composé d'au moins un métal appartenant au groupe de l'étain, et selon un mécanisme de polycondensation.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange de différents alcools polyvinyle, de préférence un mélange d'alcool polyvinyle tel que définis dans la revendication 1 (APV₁) et d'au moins un alcool polyvinyle (APV₂)
 dont l'I.E. est supérieur ou égal à 10 de préférence compris entre 10 et 150, et plus préférentiellement encore entre 15 et 50 et dont l' η_{dt} est inférieur ou égal à 50 mPa.s, de préférence à 30 mPa.s et plus préférentiellement encore à 10 mPa.s.

3 - Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la fraction polyorganosiloxane est constituée par au moins l'une des fractions a, b et c suivantes :

- 30 ▷ la fraction polyorganosiloxane *a* comportant au moins un polydiorganosiloxane portant à chaque extrémité de la chaîne au moins deux groupes condensables ou hydrolysables, ou un seul groupe hydroxyle, les molécules dudit (ou desdits) polydiorganosiloxane(s) étant aptes à réagir entre elles et/ou avec celles d'au moins un agent réticulant de type organosilane, comportant au moins trois groupes condensables ou hydrolysables quand le polydiorganosiloxane est à extrémités hydroxyles et/ou de type polyhydrogénosiloxane, en présence d'un système catalytique comprenant une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur composé d'au moins un métal appartenant au groupe de l'étain, et selon un mécanisme de polycondensation.
- 35 ▷ la fraction polyorganosiloxane *b* formée notamment par au moins un polyorganosiloxane réticulable par voie cationique, grâce à des substituants fonctionnels, de préférence de type époxy et/ou vinyloxy,
- ▷ la fraction polyorganosiloxane *c* formée notamment par :
- 40 - au moins un polyorganosiloxane (I) présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles en C₂-C₆ liés au silicium,
- au moins un polyorganosiloxane (II) présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium,
- et par un système catalytique comprenant une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur (III) composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine, ces polyorganosiloxanes étant réticulables par polyaddition.

4 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de dispersion aqueuse réticulable comprenant :

- 50 - la fraction polyorganosiloxane constituée par une émulsion du type huile dans eau éventuellement stabilisée par au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs ioniques ou non et leurs mélanges,
- la fraction polymère hydrosoluble,
- un système catalytique de réticulation,
- éventuellement une charge minérale,
- et éventuellement au moins un agent anti-mousse.

55 5 - Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que la proportion d'eau est supérieure ou égale à 50 % en poids, de préférence à 70 % en poids et plus préférentiellement encore à 90 % en poids.

6 - Système précurseur, au moins bicomposant de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 à l'exclusion de la fraction *b* telle que définie dans la revendication 3 dans lequel les parties

réactives réticulables de la composition silicone ne sont pas en présence.

7 - Application de la composition silicone selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou du système précurseur selon la revendication 6, pour l'obtention d'un revêtement antiadhérent et imprimable sur un support fibreux ou non, de préférence en papier, ce revêtement étant présent à raison d'au plus 1,00 g de polyorganosiloxane par m² de support, de préférence d'au plus 0,90 g/m², et plus préférentiellement encore d'au plus 0,50 g/m².

8 - Support fibreux ou non, de préférence en papier, caractérisé en ce qu'il comprend sur au moins une de ses faces un revêtement anti-adhérent et imprimable constitué par la composition silicone selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 sous forme réticulée.

9 - Support selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comporte le revêtement antiadhérent et imprimable sur l'une de ses faces et un revêtement adhésif sur la face opposée.

10 - Utilisation d'alcools polyvinylques comme agent d'amélioration de l'imprimabilité d'une composition silicone réticulable ou réticulée destinée à être utilisée pour former un revêtement antiadhérent et imprimable pour supports fibreux ou non.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

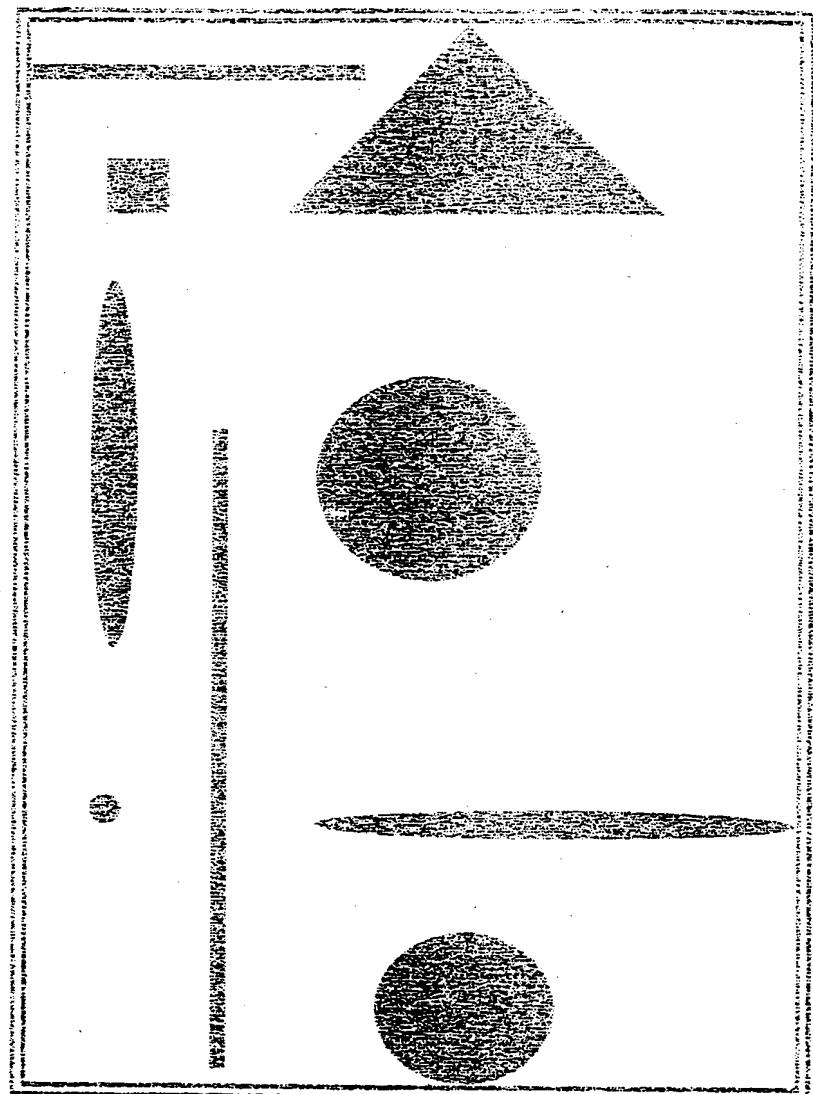


FIG.1

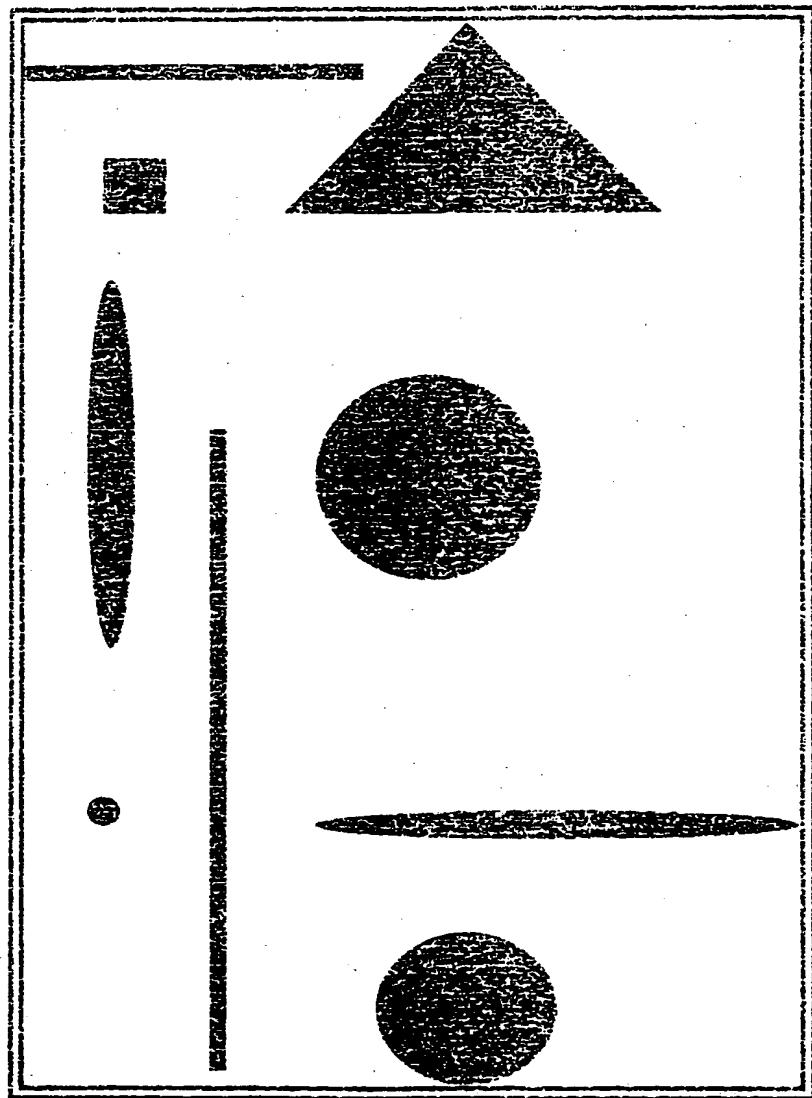


FIG. 2

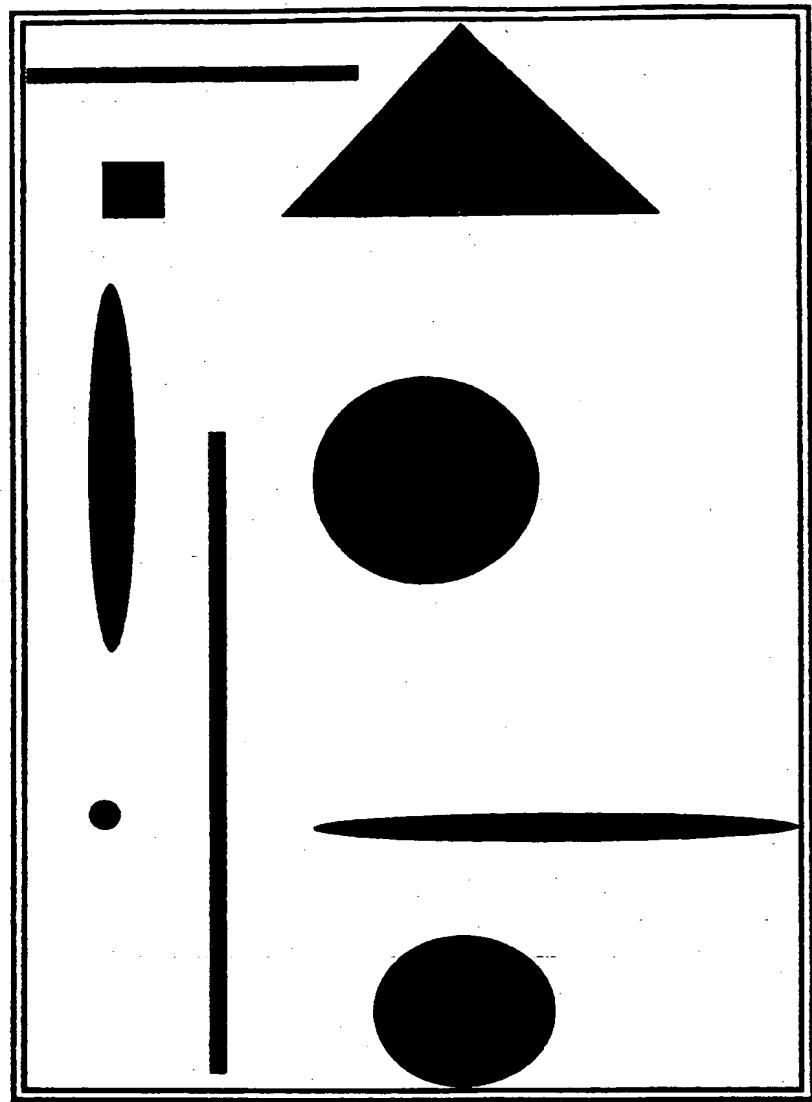


FIG. 3



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 169 098 (RHONE-POULENC) * page 18, ligne 36 - page 19, ligne 2 *	1,3-10	C09D183/04 D21H27/00
X	EP-A-0 385 342 (DOW CORNING) * page 2, ligne 22 * * page 5, ligne 38 - ligne 40 *	1,3-10	
X	EP-A-0 117 607 (DOW CORNING) * page 12, ligne 1 - ligne 15 *	1,3-10	
X	DE-A-24 49 085 (WACKER) * revendication 1 *	1,3-10	
X	EP-A-0 307 578 (BEIERSDORF) * page 2, ligne 44 - ligne 54 * * page 3, ligne 18 - ligne 24 *	1,3-10	
X	US-A-4 617 239 (MARUYAMA ET AL) * revendication 1 *	1,8-11	
DOMAINE TECHNIQUE RECHERCHE (Int.Cl.6)			
C09D D21H C08L C09J			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	28 Août 1995	Lentz, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinents à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinents en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgations non écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	A : membre de la même famille, document correspondant		

